

⑫ 公開特許公報(A)

平1-230478

J1017 U.S. PTO
10/042254
01/11/02

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)9月13日

C 04 B 35/58

1 0 2

T-7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁)

⑤ 発明の名称 均質窒化珪素焼結体およびその製造方法

② 特 願 昭63-44001

② 出 願 昭63(1988)2月26日

優先権主張

③ 昭62(1987)11月26日 ③ 日本(JP) ③ 特願 昭62-298460

⑦ 発 明 者 早 川 一 精 愛知県名古屋市瑞穂区弥富町紅葉園87番地
 ⑦ 発 明 者 伊 藤 重 則 愛知県春日井市岩成台6丁目2番地の1-37-210
 ⑦ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 渡 邊 一 平

明 細 書

1. 発明の名称

均質窒化珪素焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒界相全体に対する粒界結晶相の割合が50%以下で、最大気孔径が10 μ m以下、気孔率が0.5%以下であることを特徴とする均質窒化珪素焼結体。

(2) 窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後成形し、次いで該成形体を焼成することにより窒化珪素焼結体を製造する方法において、焼成温度から1000℃迄の降温速度を30℃/分以上とすることを特徴とする均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(3) 窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後成形し、次いで該成形体を焼成することにより窒化珪素焼結体を製造する方法において、90%以上の α 型窒化珪素を含有し平均粒径1 μ m以下の窒化珪素、および平均粒径1 μ m以下の焼結助剤を用い、造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥し

た後、必要に応じて水分を添加し、成形後焼成を行うことを特徴とする均質窒化珪素焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は軸受部材、耐摩耗部材あるいは摺動部材等に有用である均質な窒化珪素焼結体およびその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、窒化珪素焼結体は次のように製造している。

まず窒化珪素原料と焼結助剤を混合し、粉碎した後、粉碎時に用いる玉石の破片等の異物除去のため、通常44 μ mの篩を通してしている。次に、篩通し後の原料混合物を造粒した後、わかし或いは水分添加により原料混合物中の水分量をコントロールして更に篩を通して後、金型プレス又は冷間静水圧プレスにて成形し所定温度で焼成することにより焼結体を得ている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記した従来の窒化珪素焼結体の製造方法にあつては、粉碎後の粗大粒子及び原料中に含まれる異物の排除や造粒粉体中の水分の均一化を積極的には実施していないため、以下に示すような従来技術を解決するための知見を得た。すなわち、従来技術では、粗大粒子及び原料中に含まれる異物の混入や造粒粉体中の水分量のバラツキが生じるといった場合があった。その結果、粗大粒子及び原料中に含まれる異物の混入や水分量のバラツキによる不均一な粒子崩壊により成形体中に気孔が生じて、それが焼結後に残留したり、また粒界において結晶相が成長し、一定以上の割合を占める事態を生じ、均質な窒化珪素焼結体を得ることができないという欠点があった。

とりわけ、軸受部材、耐摩耗部材あるいは摺動部材に適用する場合には、それらの寿命に対して粒界における結晶相の割合が大きく影響するため、従来よりも長寿命のものを得るには粒界結晶相の割合をある一定以下とした焼結体を製造する必要があった。中でも、軸受材料として使用する場

3

を製造する方法において、90%以上の α 型窒化珪素を含有し平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の窒化珪素、および平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の焼結助剤を用い、造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥した後、必要に応じて水分を添加し、成形後焼成を行うことを特徴とする均質窒化珪素焼結体の製造方法（第3発明）、により達成される。

本発明における最大気孔径および気孔率は、焼結体の表面を鏡面研磨し、光学顕微鏡を用い、400倍の倍率で測定した。気孔径はその気孔の最大長さを測定して気孔径とし、さらに最大気孔径は気孔数を1000個測定し、その中の最大径を最大気孔径とした。また、気孔率は測定した1000個の気孔の面積を実測することにより、全気孔面積を求め、その全気孔面積を測定に要した全視野面積で除した値である。

また、焼結体中の粒界相全体に対する粒界結晶相の割合（A）は下記のように算出した。

合には、材料の転がり疲れ寿命を把握することが重要であることが知られており、転がり疲れ寿命向上のため均質で高強度な材料を開発する必要があった。

〔課題を解決するための手段〕

従って本発明の目的は、上記従来の欠点を解消した、均質で且つ高強度な窒化珪素焼結体とその製造方法を提供することである。

そしてその目的は、本発明によれば、粒界相全体に対する粒界結晶相の割合が50%以下で、最大気孔径が $10\mu\text{m}$ 以下、気孔率が0.5%以下であることを特徴とする均質窒化珪素焼結体（第1発明）、窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後成形し、次いで該成形体を焼成することにより窒化珪素焼結体を製造する方法において、焼成温度から 1000°C 迄の降温速度を $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とすることを特徴とする均質窒化珪素焼結体の製造方法（第2発明）、および、窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後成形し、次いで該成形体を焼成することにより窒化珪素焼結体

4

$$A = \frac{\text{粒界結晶相の体積割合}(V_2)}{\text{粒界相全体の体積割合}(V_1)} \times 100(\%)$$

ここで、 V_1 および V_2 は次の通りである。

V_1 : 焼結体研磨面をエッチングし、粒界相と Si_3N_4 が識別できる微構造写真より求めた粒界相の面積割合(%)

$$V_2 = \frac{(\text{粒界結晶相の最強ピーク高さ})}{(I_{\beta(110)} \text{のピーク高さ} \times 5)}$$

$$\times \beta \text{ 化率} \times (100 - V_1) / 100$$

* 粒界結晶相の最強ピークが Si_3N_4 のピークと重なり判別できない時は、 $I/I_1 = K$ (K になるべく100に近いもの)のピークを用い、そのピーク強度に $100/K$ を乗じた値を用いる。

また窒化珪素結晶相に対する粒界結晶相の割合（B）の算出法は下記の通りである。

6

5

$$B = \frac{\text{粒界結晶相の最強ピーク高さ}}{I_{\beta(110)} \text{のピーク高さ} \times 5} \times \beta \text{化率}$$

$$\beta \text{化率} = \frac{(I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}) \times 100}{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)} + I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}$$

$I_{\alpha(102)}$: α - $\text{Si}_3\text{N}_4(102)$ のピーク高さ

$I_{\alpha(210)}$: α - $\text{Si}_3\text{N}_4(210)$ "

$I_{\beta(101)}$: β - $\text{Si}_3\text{N}_4(101)$ "

$I_{\beta(210)}$: β - $\text{Si}_3\text{N}_4(210)$ "

本発明に係る均質窒化珪素焼結体においては、粒界相全体に対する粒界結晶相の割合は50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは10%以下である。粒界結晶相の割合が50%を超えると、焼結体の微構造が不均質となり、耐摩耗性、転がり疲れ寿命等が低下する。

なお、この粒界結晶相は窒化珪素結晶相に対しては5%以下が好ましく、2%以下が特に好ましい。

7

ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 の4種の中の1種をいう。希土類元素酸化物、アルカリ土類金属酸化物の場合、1種の中に複数の化合物を含んでいてもよいが、1種の中で化合物の合計量は0.1~10重量%であることが好ましい。

また含量が1~5重量%の範囲では、酸、アルカリに対する耐食性が向上するため、耐食性が要求される場合には好ましい。

なお、上記の含有割合は、酸化物が焼結時の反応により窒化物になる場合には、窒化物に換算した数値である。

焼結助剤の含有割合が上記範囲より低い場合には、窒化珪素を緻密化する効果が低く、また含量で20重量%を超えると粒界相の割合が多くなり過ぎ、窒化珪素本来の特性が損なわれ易い。

尚、上記の希土類元素酸化物としては、例えば、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 が用いられ、アルカリ土類金属酸化物としては、例えば、 MgO 、 SrO が用いられる。

9

また、本発明の焼結体においては、その最大気孔径が10 μm 以下、好ましくは6 μm 以下、更に好ましくは4 μm 以下である。さらに、本発明の焼結体の気孔率は、0.5%以下、好ましくは0.3%以下、更に好ましくは0.1%以下である。焼結体の最大気孔径が10 μm より大きく、その気孔率が0.5%より大きくなると、強度、硬度等の機械的特性が低下するため、耐摩耗性、転がり疲れ寿命等が低下する。

さらに、本発明の窒化珪素焼結体では、焼結助剤として、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上含み、好ましくは Y_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO を含むものである。そして、その含有割合は、1種について0.1~10重量%、含量(焼結助剤全体の合計量)で0.5~20重量%であることが好ましく、特に好ましくは1種については0.5~5重量%、含量では1~15重量%である。

なおここでいう1種とは、希土類元素酸化物、

8

以上のような組成と特性を有する均質窒化珪素焼結体は、好ましくは造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥した後、必要に応じて水分を添加し、成形を行った後焼成し、焼成温度から1000℃までの降温速度を30℃/分以上とすること、により製造することができる。(以下、便宜上これを第1の製造方法という。) すなわち、この第1の製造方法において特に重要なポイントは、焼成後の降温速度を一定以上とすることである。

焼成後の降温速度は30℃/分以上、好ましくは50℃/分以上、特に好ましくは80℃/分以上である。

降温速度を30℃/分より小さくした場合、降温時に粒界結晶相が析出しやすく、微構造は不均質となる。

なお、この降温操作は、焼成が、常圧下での1次焼成と、それに続く熱間静水圧加圧下での焼成とから行なわれる場合には、1次焼成と熱間静水圧加圧下での焼成の少なくとも一方について降温速度を30℃/分以上とすれば粒界結晶相が析出

10

しにくくなり、均質な微構造の焼結体を得られる。また、降温速度を $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とする操作を1次焼成、熱間静水圧加圧下での焼成のどちらか一方のみについて行なう場合よりも両方について行なう方がより好ましい結果が得られる。

また、造粒粉体を強制乾燥した後、必要に応じて水分を添加することは、造粒粉体間に水分量の差がなくなり、より均一な造粒粉体を得ることができることから好ましい。

本発明では前記したように、成形を行ない、次いで焼成を行う。焼成は常圧下で焼成を行う場合と、常圧下での1次焼成とそれに引続く熱間静水圧加圧下での焼成の二段焼成処理を行なう場合があるが、この二段焼成処理のうち1次焼成工程は、成形体を一次的に焼成する工程、あるいは、成形体をカプセルに封入する工程（カプセル処理工程）の2通りに分けることができる。1次焼成工程においては、成形体を、好ましくは常圧の窒素雰囲気下、 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ で一次的に焼成する。焼成温度が 1400°C より低いと焼成後も

開気孔が消失せず、熱間静水圧加圧処理後にも緻密な焼結体を得られない。また、焼成温度が 1600°C より高いと、窒化珪素の分解反応が進行し、熱間静水圧加圧処理後にも緻密、高強度で均質な焼結体を得られなくなる。

一方、カプセル処理工程においては、成形体を、好ましくは SiO_2 を主成分とするガラス中に、真空脱気した後封入するか、もしくは、成形体をガラス粉末中に埋設し焼成過程で加熱してガラスを熔融し、成形体をガラス中に封入する。カプセルとしてガラスが好ましいのは、熱間静水圧加圧時のカプセルとしての変形能力および密封性に優れているためである。

カプセル処理を行う場合、カプセル内への成形体の封入と熱間静水圧加圧を通常同一の焼成炉により連続して行う。

これらの1次焼成処理を施した後、熱間静水圧加圧処理を、好ましくは $200\sim 1700$ 気圧の窒素雰囲気下、 $1500\sim 1900^{\circ}\text{C}$ で行なう。

さらに、本発明においては、 90% 以上の α 型

1 1

窒化珪素（ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ）を含有し平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の窒化珪素、および平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の焼結助剤を用い、造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥した後、必要に応じて水分を添加し、成形後焼成を行うことによって、上記のような特性を有する均質窒化珪素焼結体を製造することができる。（以下、便宜上これを第2の製造方法という。）

第2の製造方法において、用いる窒化珪素原料と焼結助剤の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以下である。用いる窒化珪素および焼結助剤の平均粒径を $1\mu\text{m}$ より大きくすると、窒化珪素と焼結助剤の反応が不均一に起こり、降温時に粒界結晶相が析出しやすく、微構造が不均質となる。

また窒化珪素には α 相と β 相の2つの結晶構造があることが知られているが、この場合、原料として使用する窒化珪素としては α 型窒化珪素を 90% 以上含有するものを用いることが高強度、高緻密、高硬度の Si_3N_4 焼結体を得る上で好

1 2

ましい。

また、第2の製造方法の場合には、焼成を前述のように常圧下または常圧下での一次焼成とそれに続く熱間静水圧加圧下に行なう。この熱間静水圧加圧処理は、好ましくは $200\sim 1500$ 気圧の窒素雰囲気下、 $1500\sim 1900^{\circ}\text{C}$ で行なう。

第1および第2の製造方法において、窒化珪素原料に混合する焼結助剤としては、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のものを用い、その1種につき $0.1\sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5\sim 5$ 重量%、含量で $0.5\sim 20$ 重量%、好ましくは $1\sim 15$ 重量%の含有割合で用いる。また、ここでいう1種も、前述の通り、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 の4種の中の1種をいう。そして希土類元素酸化物、アルカリ土類金属酸化物の場合、1種の中に複数の化合物を含んでいてもよいが、1種の中で化合物の合計量

1 3

1 4

は0.1~10重量%であることが好ましい。

上記の含有割合は、加熱により酸化物を生ずる塩を用いる場合には酸化物に換算した数値である。

上記焼結助剤の組合せとしては、 Y_2O_3 、 ZrO_2 及びアルカリ土類金属酸化物からなるものが好ましい。

ZrO_2 は、 ZrO_2 玉石の摩耗、 ZrO_2 粉末添加、または加熱により ZrO_2 を生成する Zr 塩の形で添加してもよい。 ZrO_2 粉末添加、または加熱により ZrO_2 を生成する Zr 塩を加える方が、 ZrO_2 玉石の摩耗により ZrO_2 を添加する場合に比べて ZrO_2 がより均質に分散し、均質な組織が得られるため好ましい。

上記焼結助剤のうち、希土類元素酸化物としては、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、アルカリ土類金属酸化物としては MgO 、 SrO が好ましく用いられる。

以上のような第1の製造方法、あるいは第2の製造方法により、本発明のような特性を有する均

質な窒化珪素焼結体を製造することができたのである。

尚、以上に説明した本発明の好ましい態様をまとめて示せば、次の通りである。

(a) 粒界結晶相の割合が30%以下である均質窒化珪素焼結体。

(b) 窒化珪素焼結体が、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のものを1種につき0.1~10重量%、含量で0.5~20重量%含む均質窒化珪素焼結体。

(c) 窒化珪素焼結体が、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO を含む均質窒化珪素焼結体。

(d) 造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥した後、必要に応じて水分を添加し、成形を行った後焼成を行う均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(e) 焼成を常圧下で行う均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(f) 焼成が、常圧下での1次焼成と、それに続く熱間静水圧加圧下での焼成からなり、1次焼成

15

および熱間静水圧加圧下での焼成の少なくとも一方について降温速度を30℃/分以上とする均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(g) 1次焼成および熱間静水圧加圧下での降温速度を50℃/分以上とする均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(h) 焼結助剤として、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のものを1種につき0.1~10重量%、含量で0.5~20重量%用いる均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(i) ZrO_2 が ZrO_2 玉石の摩耗または ZrO_2 粉末の添加により加えられる均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(j) 焼結助剤として Y_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO を用いる均質窒化珪素焼結体の製造方法。

(k) 焼成を熱間静水圧加圧下で行う均質窒化珪素焼結体の製造方法。

17

16

[実施例]

以下、本発明を実施例に基き詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

平均粒径0.4 μm の α 型窒化珪素粉末100重量部に Y_2O_3 5重量%、 Al_2O_3 3重量%、水100重量部を加え、5mm(ϕ)の ZrO_2 玉石を用いて振動ミルにより5時間粉碎混合して ZrO_2 を玉石の摩耗により2重量%添加した。次いで混合粉碎したスラリーを目開き32 μm のJIS標準篩を通過させた後、これに噴霧乾燥に用いる助剤としてポリビニルアルコール(PVA)2重量%、ステアリン酸0.5重量%を添加混合し、噴霧乾燥により平均粒径80 μm 、含水率1重量%の造粒粉体とした。さらに恒温乾燥器を用いて80℃、24時間乾燥を行った後、149 μm のJIS標準篩を通過させた造粒粉体を2.5t/cm²の圧力で冷間静水圧プレス成形し30mm(ϕ)×100mm(長さ)の成形体を得

18

た。次いで温度500℃で3時間脱脂した後、この成形体を窒素ガス雰囲気中において1700℃、1750℃で1時間保持した後、第1表に示す降温速度で降温し焼結体を得た。得られた焼結体について、窒化珪素および粒界相全体に対する粒界結晶相の割合、最大気孔径、気孔率を先に示した方法により測定し、その測定値を第1表に記載した。焼結体を15mm(φ)×15mm(長さ)の円柱状に切出し、#140のダイヤモンド砥石を用いて研磨した後ボールミルを用いて耐摩耗試験を行った。試験条件として、容器は内径120mm(φ)のアルミナ製を用い、150rpmで回転させた。又スラリー液は#100の炭化珪素粉末と水を重量比で1:1に配合し容器の半分になるまで加えた。その中に前記において作製した15mm(φ)×15mm(長さ)の焼結体を5個加え、24時間耐摩耗試験を行った。摩耗量は試験前後の重量及び寸法により求めた。

第1表にみられるように焼成時の降温速度が30℃/分より小さい場合、粒界相全体に対する

粒界結晶相の割合が50%より多くなり、摩耗量が著しく多くなることがわかる。

(以下、余白)

19

20

第1表

	焼成温度 (℃)	降温速度 (℃/分)	焼結体特性				摩耗量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
			粒界相全体に対する 粒界結晶相の割合 (%)	窒化珪素結晶相に対する 粒界結晶相の割合 (%)	最大気孔径 (μm)	気孔率 (%)	
実施例 1	1700	30	47	7	8	0.4	0.20
	1700	50	27	4	8	0.3	0.09
	1700	100	7	1	7	0.3	0.02
	1750	80	13	2	6	0.2	0.04
比較例 5	1700	20	67	10	8	0.5	1.0
	1750	10	87	13	7	0.4	5.0

21

(実施例 2)

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の α 型窒化珪素粉末 100 重量部に Y_2O_3 8 重量%、 MgO 4 重量%、水 100 重量部を加え、 $5\text{mm}(\phi)$ の ZrO_2 玉石を用いてアトライタ粉砕機により 3 時間粉砕混合して ZrO_2 を玉石の摩耗により 1 重量% 添加した。このスラリーを $20\mu\text{m}$ の目開きの篩を通過させた後、PVA 2 重量% を添加し噴霧乾燥機を用いて造粒粉体とした。さらに恒温乾燥器を用い、第 2 表に示す温度で 24 時間強制乾燥を行い、水分を 3 重量% 添加した後、 $325\mu\text{m}$ の篩を通過させた。得られた造粒粉体を $5\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で冷間静水圧プレス成形することにより、 $65\text{mm}(\phi) \times 50\text{mm}$ (長さ) の成形体を作製した。その後、温度 500°C で 3 時間脱脂した後、 1550°C で 5 時間 1 次焼成を行った後、第 2 表に示す降温速度で降温し、次いで圧力 1000 気圧、温度 1700°C で 1 時間、熱間静水圧プレス (HIP) を行って第 2 表に示す降温速度で降温した。

得られた焼結体の粒界結晶相の割合、最大気孔

径、気孔率を実施例 1 と同様に測定した。

また焼結体試料より $50\text{mm}(\phi) \times 10\text{mm}$ (厚さ) の円板を切出して鏡面研磨した後、6 球式スラスト型軸受試験機によりヘルツ応力 $600\text{kg}/\text{mm}^2$ にて転がり疲労試験を行った。これらの結果を第 2 表に併記した。第 2 表にみられるように、1 次焼成時の降温速度または HIP 焼成時の降温速度を $30^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上とした場合は、粒界相全体に対する粒界結晶相の割合は 50% 以下となり、いずれの降温速度も $30^\circ\text{C}/\text{分}$ に満たない場合に比べて大きな転がり疲れ寿命が得られている。

(以下、余白)

2 2

2 3

第 2 表

	強制乾燥 温度 ($^\circ\text{C}$)	1550 $^\circ\text{C}$ ~1000 $^\circ\text{C}$ の間の降温速度 ($^\circ\text{C}/\text{分}$)	1700 $^\circ\text{C}$ ~1000 $^\circ\text{C}$ の間の降温速度 ($^\circ\text{C}/\text{分}$)	焼結体特性				転がり疲れ寿命 (サイクル)
				粒界相全体に対する 粒界結晶相の割合 (%)	窒化珪素結晶相に対する 粒界結晶相の割合 (%)	最大気孔径 (μm)	気孔率 (%)	
実施例 7	40	30	10	48	9	5.5	0.38	0.1×10^7
8	40	80	50	16	3	5.0	0.22	1.0×10^7
9	40	50	10	27	5	5.0	0.32	0.5×10^7
10	60	100	100	5	1	4.0	0.15	6×10^7
11	80	120	120	0	0	2.5	0.05	30×10^7
12	100	50	80	11	2	4.0	0.10	2×10^7
比較例 13	—	20	20	58	11	14.0	0.40	0.03×10^7
14	—	10	5	68	13	14.5	0.45	0.02×10^7
15	—	5	5	80	15	15.0	0.45	0.01×10^7

2 4

(実施例 3)

平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ 、95%以上の α 型窒化珪素を含む窒化珪素粉末100重量部に平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、 $0.4\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 6重量%、平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$ の SrO 4重量%、平均粒径 $0.9\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ の ZrO_2 1.5重量%および水100重量部を加えアトライク粉碎機により1時間粉碎混合を行った。比較のために平均粒径 $2.0\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 、 $1.5\ \mu\text{m}$ の ZrO_2 を用いる他は同じ添加条件、粉碎条件で行ったスラリーを調製した。これらの調合物を 100°C 、24時間強制乾燥を行う他は実施例2と同様の処理を行い、得られた造粒粉体を $7\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で冷間静水圧プレス成形することにより、 65mm (ϕ) $\times 50\text{mm}$ (長さ)の成形体を作製した。その後温度 500°C で3時間脱脂した後、 1500°C で3時間1次焼成を行った後、 1000°C 迄 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温し、室温迄放冷した。その後圧力 1500気圧 、温度 1650°C で1時間熱間静水圧プレスを行い、 1000°C 迄

$15^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温し、室温迄放冷した。得られた焼結体について実施例2と同様に粒界結晶相の割合、最大気孔径、気孔率、転がり疲れ寿命を測定した。結果を第3表に示す。 $1\ \mu\text{m}$ 以下の焼結助剤を用いた場合、いずれも大きな転がり疲れ寿命が得られることがわかる。

(以下、余白)

25

26

第3表

	Y_2O_3 の 平均粒径 (μm)	SrO の 平均粒径 (μm)	ZrO_2 の 平均粒径 (μm)	焼 結 体 特 性				転がり疲れ寿命 (サイクル)
				粒界結晶 相の割合 (%)	結晶相 の割合 (%)	最大気孔径 (μm)	気孔率 (%)	
実施例16	1.0	0.7	0.9	46	8	6.0	0.25	0.1×10^7
17	1.0	0.7	0.5	23	4	5.5	0.21	1×10^7
18	0.4	0.7	0.9	40	7	4.0	0.10	0.2×10^7
19	0.4	0.7	0.5	17	3	4.0	0.08	3×10^7
比較例20	2.0	0.7	0.9	63	11	8.0	0.72	0.05×10^7
21	2.0	0.7	1.5	91	16	8.5	1.10	0.001×10^7

27

(実施例 4)

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の α 型窒化珪素粉末 100 重量部に、 SrO 0.3 重量%、 MgO 1.0 重量%、 CeO_2 1.5 重量%、水 100 重量部を加え、 Si_3N_4 玉石を用いてアトライタ粉碎機により 3 時間粉碎混合を行い、スラリーを準備した。(試料 A)

また同じ窒化珪素粉末 100 重量部に、 SrO 0.1 重量%、 MgO 0.1 重量%、 CeO_2 3.0 重量%、水 100 重量部を加え、5mm (ϕ) の ZrO_2 玉石を用いてアトライタ粉碎機により 5 時間粉碎混合して、 ZrO_2 を玉石の摩耗により 1.8 重量%添加したスラリーを準備した。(試料 B)

これらのスラリーを目開き $25 \mu\text{m}$ の篩を通過させた後、噴霧乾燥に用いる助剤として PVA 2 重量%、ステアリン酸 0.2 重量%を添加混合し、噴霧乾燥を行って造粒粉末を得た。これらの造粒粉末を用いて 1 t/cm^2 の圧力でプレス成形法により 20mm (ϕ) のボールを成形した。ボ-

ールのカプセル HIP を行うため、まずボールを 500°C まで真空下で加熱を行ってバインダーを除去した後、焼成サヤ内にボールがガラス粉末で埋設されるようにボールとガラス粉末を充填した。試料 A と B が入ったサヤと、試料 B のみ入ったサヤの 2 種類を準備した。試料 A と B の入ったサヤを用いた場合は、ガラスを熔融しつつ加圧、加熱し、 500 kg/cm^2 、 1600°C で 2 時間静水圧プレスを行い、次いで 1000°C 迄 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温し、室温迄放冷した。

また試料 B のみ入ったサヤを用いた場合は、同様に 1600°C で 2 時間熱間静水圧プレス後、 1000°C 迄 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温し、室温迄放冷した。

得られた焼結体について実施例 1 と同様に粒界結晶相の割合、最大気孔径、気孔率を測定し、その結果を第 4 表に記載した。

また、試料 B について $100^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温した試料は外観上均質であったが、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温した試料は斑点状の模様がみられ、

28

微小フォーカス X 線回折の結果、斑点部分は斑点以外の部分に比べて大きく結晶化していることがわかった。尚、第 4 表に示した粒界結晶相の割合は、試料全体における平均値を示している。

得られたボールについて、水の代りに 15% HCL を用いる他は実施例 1 と同様な方法でボールミルによる耐摩耗、耐食試験を行った。摩耗量は試験前後の重量変化により算出した。第 4 表にみられるように、降温速度が遅い試料は摩耗量が大きく、また焼結助剤添加量が 2.8 重量%と少ない試料では良好な耐摩耗、耐食性がみられた。

(以下、余白)

29

30

第 4 表

	焼結助剤の種類および添加割合(重量%)	1600℃～1000℃の間の降速(℃/分)	焼 結 体 特 性				摩耗量 (mg/cm ²)
			粒界相全結晶体に対する割合(%)	窒化する珪素珪素結晶相の割合(%)	最大気孔径 (μm)	気孔率 (%)	
実施例 2 2	SrO:MgO:CeO ₂ =0.3:1.0:1.5	1 0 0	1 0	1	2 . 5	0 . 0 2	0 . 0 2
2 3	SrO:MgO:CeO ₂ :ZrO ₂ =0.1:0.1:3.0:1.8	1 0 0	1 5	1	3 . 0	0 . 0 5	0 . 1
比較例 2 4	SrO:MgO:CeO ₂ :ZrO ₂ =0.1:0.1:3.0:1.8	1 0	7 0	6	3 . 5	0 . 0 8	1 . 6

3 1

〔 発 明 の 効 果 〕

以上説明したように、本発明によれば、最大気孔径および気孔率が小さく、耐摩耗性および転がり疲れ寿命などの特性に優れた均質な窒化珪素焼結体を得ることができる。従って、本発明の窒化珪素焼結体は軸受部材のほか耐摩耗部材、摺動部材等として極めて有効に用いることができる。

代理人 渡邊 一平

手 続 補 正 書 (自発)

平成元年 1 月 1 9 日

特許庁長官 吉田 文毅殿

1 事件の表示

昭和 6 3 年特許願第 4 4 0 0 1 号

2 発明の名称

均質窒化珪素焼結体およびその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 愛知県名古屋市中瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

名称 日 本 碁 子 株 式 会 社

4 代理人 〒103

居所 東京都中央区日本橋久松町 1 3 番 3 号

木下ビル 5 階 電話 03(667)4402

氏名 (8 8 6 1) 弁 理 士 渡 邊 一 平

5 補正命令の日付

自 発

6 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7 補正の内容

(1) 明細書第 6 頁第 4 ～ 6 行の「V」：焼結体研磨面をエッチ

し、粒界相と Si、N、が識別できる微構造写真より



求めた粒界相の面積割合(%)」を『 V_v : 焼結体研磨面をエッチングし、粒界相と Si_3N_4 が識別できる微構造写真より求めた粒界相の面積割合(%) がそのまま体積割合に略相当』と補正する。

- (2) 明細書第9頁第18行の「 Yb_2O_3 」を『 Yb_2O_3 』に補正する。